

Baklanov Olexandr, Kalinenko Olga, Yurchenko Oleg, Belova Olena. The use of ultrasound in the analysis and production technology of sodium chloride, USP. The possibility of obtaining sodium chloride, pharmacopeia purely on FS 42-2572-88 you through the selection of the product with a vacuum evaporator apa rata in the production of salt varieties "Extra". Ultrasound was is-USER-pitched in the initial stage of automatic analysis of brine (sonoluminescence spectroscopy method) and to reduce sokristalizatsii sulfate with sodium chloride.

Key words: Ultrasound, Sodium chloride, USP, Sonoluminescence Spectroscopy.

Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Стаття надійшла до редколегії
05.07.2013 р.

УДК 543.422.3

**Жолт Кормош
Наталя Татарин
Олег Парасюк**

Купрумселективний електрод на основі складного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$

Синтезовано складний халькогенід $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, який має структурний тип шпінелі (MgAl_2O_4) з параметрами елементарної комірки $a = 0,99716(1)$ нм, $V = 0,99152(3)$ нм³. На основі цього халькогеніду виготовлено купрумселективні електроди та досліджено основні електрохімічні характеристики: крутизну електродної функції, межу виявлення досліджуваного іона Cu^{2+} , діапазон рН, вплив сторонніх іонів на роботу сенсора.

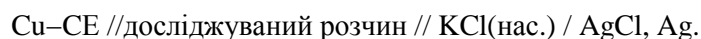
Ключові слова: купрумселективний електрод, складний халькогенід $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, електродна функція, дифрактограма, пластифікатор.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Аналіз літературних даних показав перспективу використання халькогенідних сполук як електродоактивної речовини в іоноселективних електродах [3; 8]. Відомо, що складні халькогеніди ефективно використовуються як матеріал для іоноселективних електродів. Вони часто забезпечують достатню чутливість та селективність аналітичного сигналу, що є дуже важливим моментом аналітичного контролю. Згідно з літературними даними складні сульфідні титану є перспективним матеріалом для використання в ICE [4; 6]. У цій роботі представлено дослідження складного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ як електродоактивної речовини для купрумселективного сенсора. Широкі можливості використання, невеликі витрати досліджуваної речовини, а також простота процесу вимірювання ставлять розробку нових іоноселективних електродів не лише в центр уваги, а й дають змогу використовувати їх як допоміжні засоби дослідження при вивченні навколишнього середовища [2].

Матеріали і методи. Електродоактивну речовину $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ синтезували через сплавлення елементів із чистотою краще ніж 99,9 мас. % у кварцових відкачених до 10^{-2} Па ампулах. Синтез проводили в автоматичній печі у дві стадії. На першій вакуумовані ампули нагрівалися зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{год}$ до максимальної температури 1175°C . При цій температурі витримували зразки протягом 1 год. Після чого їх повільно охолоджували до кімнатної температури, перетирали в порошок і пресували в таблетки. На другій стадії синтезу готові таблетки ставили на відпал протягом 240 год при 600°C .

Атестацію отриманих зразків проводили за допомогою приладу дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання.

Для виготовлення купрумселективних електродів використовували полівінілхлоридну трубку ($5\text{ мм} \times 10\text{ см}$), яку очищали і обезжирювали. На робочий кінець трубки заливали сплав Вуда, товщина плівки якого становила 1–2 мм. Сплав Вуда слугував місцем нанесення активної речовини. Електродоактивну речовину $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ розтирали в порошок, додавали графіт і пластифікатор. Як пластифікатор використовували ДБФ (дибутилфталат), ДБС (дибутилсебацінат), ДОФ (диоктилфталат) і ДНФ (динонілфталат). Приготовлену суміш наносили на сплав Вуда і висушували протягом доби. Характеристики Cu –СЕ вивчали, вимірюючи ЕРС електрохімічного кола:



Був використаний прилад I-160 М в режимі мілівольметра. Між помірами електроди зберігалися сухими.

Залежність потенціалу Cu–СЕ від концентрації Cu(II) досліджували в розчинах $\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 моль/л) в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М при постійному рН.

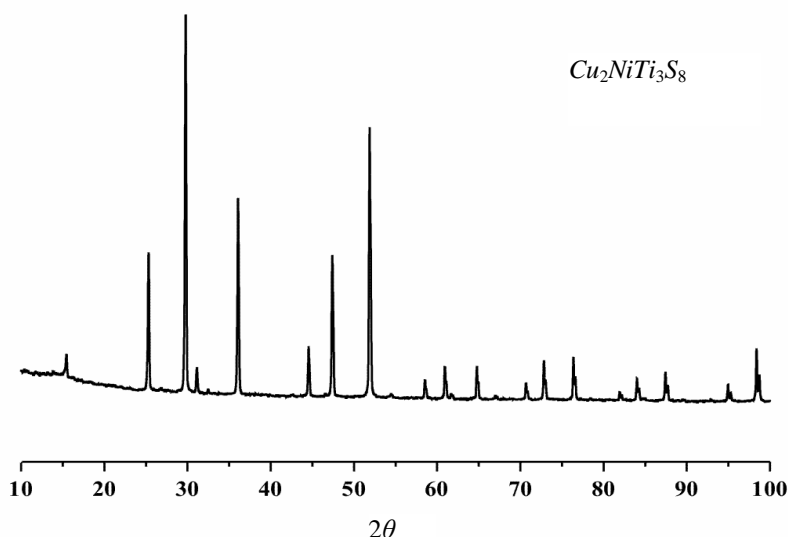
Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Рентгєнівським методом порошку досліджено кристалічну структуру отриманого зразка. Складний халькогенід складу $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ досліджено і детально описано у структурному типі шпінелі у статті [5]. У таблиці 1 наведено результати кристалографічних досліджень.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ [6]

Халькогенід	$\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$
Структурний тип	MgAl_2O_4
Просторова група	$Fd\bar{3}m$
Параметри елементарної комірки	$a = 0,99716(1) \text{ нм}; V = 0,99152(3) \text{ нм}^3$
Число атомів у комірці	56,0
Розрахована густина, г/см^3	3,9260(1)
Фактори достовірності	$R_I = 0,0520; R_P = 0,0855$

На рисунку 1 наведено отриманий експериментально дифракційний масив інтенсивностей ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, з кроком ресстрації $0,05^\circ 2\theta$, з експозицією 15 с у точці, інтервал $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$).

Рис. 1. Експериментальна дифрактограма складного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$

Для дослідження можливості використання просинтезованого халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ як ЕАР було виготовлено ряд іоноселективних електродів. Дослідження основних електрохімічних характеристик твердих полікристалічних мембран були проведені залежно від природи пластифікатора та вмісту електроактивної речовини. У таблиці 2 наведено основні електрохімічні властивості запропонованих Cu–СЕ.

Згідно з одержаними даними при збільшенні вмісту електроактивної речовини від 10 % до 50 % у графітопастових електродах зменшується кутовий коефіцієнт та інтервал лінійності, межа виявлення збільшується на два порядки від 10^{-7} до 10^{-5} моль/л. З таблиці 2 видно, що оптимальний вміст мембрани для графітопастового електрода становить 20 % $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, 45 % графіту та 35 % ДБС або ДБФ. Відповідно до рівняння Нернста при зміні активності двозарядного іона у 10 разів зміна електродного потенціалу рівна $\approx 29 \text{ мВ/рС}$. У цьому разі значення крутизни становить 30,8 та 34,5 мВ/рС для мембран пластифікованих дибутилфталатом та дибутилсебацінатом відповідно. Межа виявлення для сенсора із ДБФ становить $1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а для – ДБС $6,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, нижче цих значень концентрації запропоновані сенсори втрачають електродну функцію.

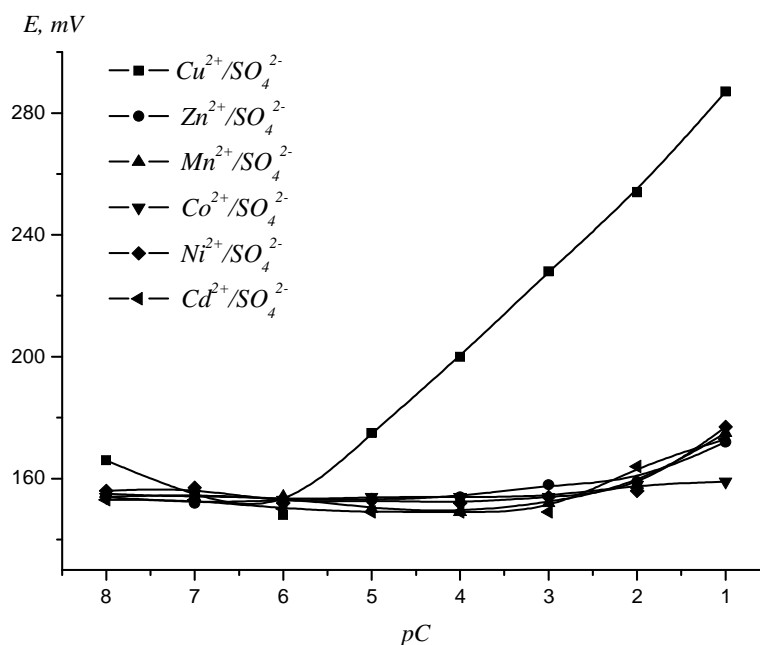
Таблиця 2

Вплив природи пластифікатора та вмісту електроактивної речовини на основні електрохімічні характеристики купрумселективних електродів

Пластифікатор, %	$\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, %	Графіт, %	S , мВ/рС	C_{min} , моль/л	a , моль/л
ДБС, 35	10	55	30,5	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 9,0 \cdot 10^{-6}$
ДНФ, 35	10	55	28,5	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
ДФБ, 35	10	55	29,8	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 3,2 \cdot 10^{-6}$
ДОФ, 35	10	55	34,0	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 35	20	45	34,5	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,9 \cdot 10^{-6}$
ДНФ, 35	20	45	33,5	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
ДФБ, 35	20	45	30,8	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 3,2 \cdot 10^{-7}$
ДОФ, 35	20	45	35,0	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 6,3 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 35	30	35	37,2	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 4,0 \cdot 10^{-6}$
ДБС, 35	40	25	21,0	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-4}$
ДБС, 35	50	15	20,3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-4}$
ДБС, 35	65	0	28,5	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$
ДФБ, 35	65	0	26,5	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$

Для дослідження електроаналітичних характеристик складного халькогеніду подальші визначення проводили для електрода, виготовленого без додавання графіту складу 65 % $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ та 35 % ДБС [7]. Як видно з таблиці 2, крутизна його електродної функції близька до теоретичного значення 28,5 мВ/рС, межа виявлення становить $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для цього $\text{Cu}-\text{SE}$ був вивчений вплив сторонніх іонів, установлений діапазон рН, в якому працює сенсор, проведено потенціометричне титрування модельних розчинів та визначення вмісту Cu^{2+} в агрохімічному препараті Блу Бордо.

Селективність досліджували методом окремих розчинів, який ґрунтується на вимірюванні потенціалу електрода в розчинах, що містять тільки іон визначуваної речовини та фоновий електроліт [8]. Виявленню іонів Cu^{2+} не заважає присутність таких іонів, як Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , що проілюстровано на рисунку 2.

Рис. 2. Вплив сторонніх іонів на відгук купрумселективного електрода (65 % $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ та 35 % ДБС)

Щоб встановити вплив кислотності середовища, був використаний розчин ацетатного буфера. Вимірювання проводили для серії розчинів концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в інтервалі рН від 2 до 9. Досліджуваний купрумселективний електрод не змінює свої аналітичні характеристики в межах від 2 до 5. У розчинах із рН > 5 спостерігається зменшення електродного потенціалу, що

можна пояснити гідролізом солей купруму. На рисунку 3 проілюстрований вплив кислотності середовища на роботу досліджуваного сенсора.

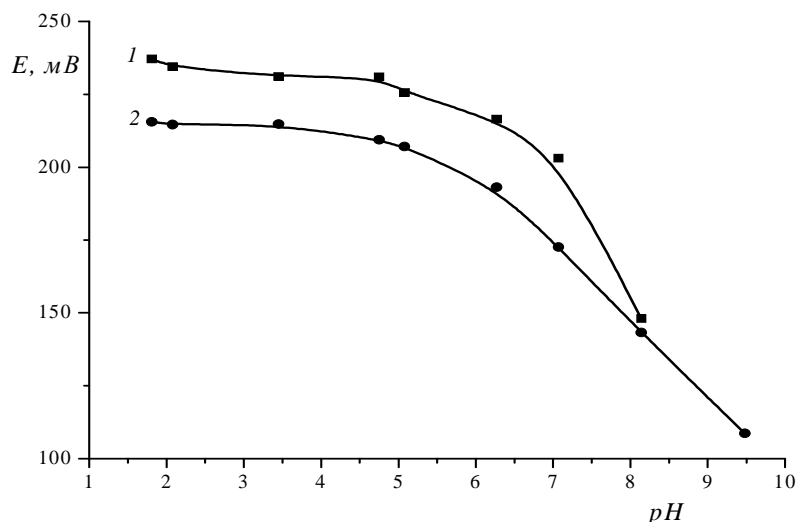


Рис. 3. Вплив рН середовища на роботу Cu-СЕ (65 % $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ та 35 % ДБС):
1 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин купрум сульфату

Час відгуку ІСЕ важлива характеристика і визначається як час, необхідний для встановлення постійного потенціалу при переході від води до розчину з певною концентрацією. Час відклику запропонованого купрумселективного електрода при переході від води до розчинів Купруму (II) концентрацією 10^{-6} – 10^{-5} моль/л становить 1,0–1,5 хв, $i \approx 15$ –20 с при концентраціях вище 10^{-4} моль/л. Дрейф потенціалу за добу становив ≈ 10 мВ. При тривалому використанні електрода та після досліджень впливу сторонніх іонів спостерігається зсув потенціалу в бік від'ємних значень і погіршення електрохімічних характеристик, для відновлення яких сенсор вимочували в розчині $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CuSO_4 протягом 30 хв і промивали в дистильованій воді до встановлення постійного значення електродного потенціалу.

Купрум (II) утворює з Трилоном Б комплекс у широкому інтервалі рН, тому виготовлені електроди були застосовані при потенціометричному титруванні 2,5 мл; 5 мл; 10 мл 0,01 н розчину Купрум (II) сульфату 0,01 н розчином Трилону Б. На рисунку 4 зображено інтегральні та диференціальні криві титрування.

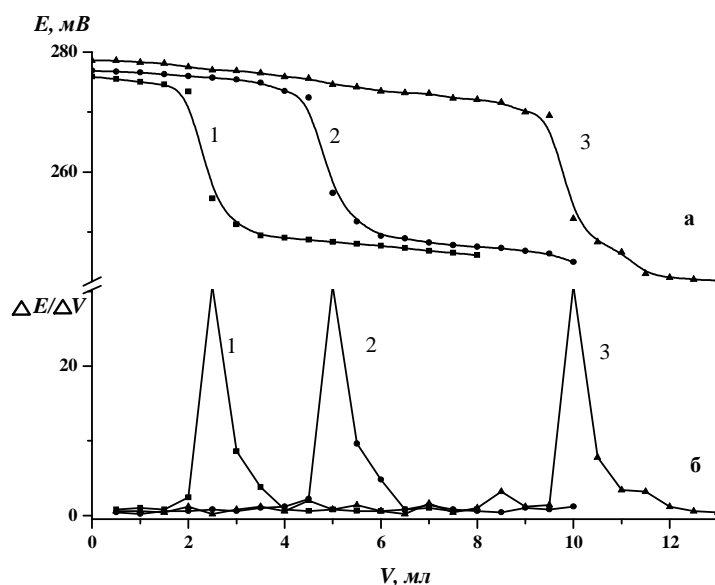


Рис. 4. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві потенціометричного титрування:
1 – 2,5 мл; 2 – 5 мл; 3 – 10 мл 0,01н розчину Купрум (II) сульфату 0,01 н розчином Трилону Б

Електроди були використанні при визначенні вмісту Cu^{2+} в агрохімічному препараті Блу Бордо, діючою речовиною якого є купрум сульфат нейтралізований гашеним вапном. Отримані результати дослідження наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Результати визначення іонів Cu^{2+} за допомогою Cu–CE (65 % ЕАР, 35 % ДБС)

Препарат	Діюча речовина	Наважка, мг	Знайдено, мг	RSD, %
Блу Бордо	Купрум (II) сульфат	185	$184 \pm 1,1$	1,9
		368	$366 \pm 1,0$	1,4
		405	$404 \pm 1,4$	0,6

Висновки. Аналізуючи приведені вище результати експериментального дослідження електрохімічних характеристик запропонованих іоноселективних електродів, можна рекомендувати складний халькогенід $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ як електродоактивну речовину. Розроблений сенсор має практично Нернстівське значення крутизни, має межу виявлення іонів Cu^{2+} у чистих розчинах $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, дає можливість визначати іони Купруму (II) за присутності іонів Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} .

Джерела та література

1. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа / Ю. А. Золотов. – Кн. 2. – М. : Высш. шк., 1999. – 236 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1972. – 283 с.
3. Кобальтселективный электрод на основе дителлурида титана, интеркалированного кобальтом / Т. В. Великанова, А. В. Титов, С. Г. Митяшина, О. В. Вдовина // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т. 51. № 1. – С. 65–68.
4. AgCrTiS_4 : Synthesis, Properties, and Analytical Application / A. V. Laganovsky, Z. O. Kormosh, A. O. Fedorchuk, V. P. Sachanyuk, O. V. Parasyuk // Metallurg. & Mater. Transact. – 2008. – Vol. 39. – P. 155.
5. New compounds $\text{Cu}_2\text{MnTi}_3\text{S}_8$ and $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ with thiospinel structure / V. P. Sachanyuk, A. O. Fedorchuk, I. D. Oleksyuk, O. V. Parasyuk // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 143–148.
6. Quaternary thiospinel CuCrTiS_4 as an electroactive material for copper (II)-sensitive and selective electrode / A. V. Laganovsky, Z. O. Kormosh, V. P. Sachanyuk, O. V. Parasyuk // Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. 28. – P. 1112.
7. The $\text{Cu}_2\text{FeTi}_3\text{S}_8$ and $\text{Cu}_2\text{FeZr}_3\text{S}_8\text{Zn}$ compounds: Crystal structure and electroanalytical application / Zh. Kormosh, A. Fedorchuk, K. Wojciechowski, N. Tataryn, O. Parasyuk // Mater. Sci. Eng. C. – 2011. – C. 31. – P. 540–544.
8. Velikanova T. V. Chromium (III) – Selective Electrodes Based on Titanium Dichalcogenides Intercalated with Chromium / T. V. Velikanova, A. V. Titov, M. A. Malkova // J. Analyt. Chem. – 2001. – Vol. 6. – P. 666–670.

Кормош Жолт, Татарин Наталия, Парасюк Олег. Медьселективный электрод на основе сложного халькогенида $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$. Синтезирован сложный халькогенид $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, который имеет структуру шпинели (MgAl_2O_4) с параметрами гратки $a = 0,99716(1)$ нм, $V = 0,99152(3)$ нм³. На основе этого халькогенида были изготовлены Cu^{2+} -селективные электроды и исследованы основные электрохимические характеристики: крутизна электродной функции, предел выявления исследуемого иона Cu^{2+} , диапазон pH, влияние посторонних ионов на работу сенсора.

Ключевые слова: Cu^{2+} -селективный электрод, сложный халькогенид $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, электродная функция, дифрактограмма.

Kormosh Zholt, Tataryn Natalya, Parasyuk Oleg. Copper Selective Electrode Based on Quaternary Compound $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$. Quaternary compound $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ with the thiospinel structure (MgAl_2O_4) with lattice parameters $a = 0,99716(1)$ nm, $V = 0,99152(3)$ nm³ was obtained by solid-state synthesis methods. The Cu (II)-selective electrodes based on $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ were prepared and research basic electrochemical descriptions: the slope of the electrode function, detection limit of of Cu^{2+} , pH region, influence of interfering ions.

Key words: Cu^{2+} -Selective Electrode, Quaternary Compound $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, Electrode Slope, XRD-spectra.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.02.2013 р.